

# Positive pole active material for chargeable lithium battery and its producing method

**Publication number:** CN1348225

**Publication date:** 2002-05-08

**Inventor:** HOCHIM KWON (KR); JUNWON SU (KR)

**Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)

**Classification:**

**- international:** H01M10/40; B05D5/12; C01G51/00; C01G53/00; H01M4/02; H01M4/48; H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/24; H01M10/28; H01M4/36; H01M10/36; B05D5/12; C01G51/00; C01G53/00; H01M4/02; H01M4/48; H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/24; H01M4/36; (IPC1-7): H01M4/36; H01M4/58

**- European:** H01M4/505; C01G51/00; C01G51/00D; C01G53/00D; H01M4/131; H01M4/525; H01M4/58B

**Application number:** CN20011023264 20010725

**Priority number(s):** KR20000059336 20001009; KR20010026468 20010515

**Also published as:**

EP1195825 (A2)  
US7138209 (B2)  
US2002071990 (A1)  
JP2002124262 (A)  
EP1195825 (A3)

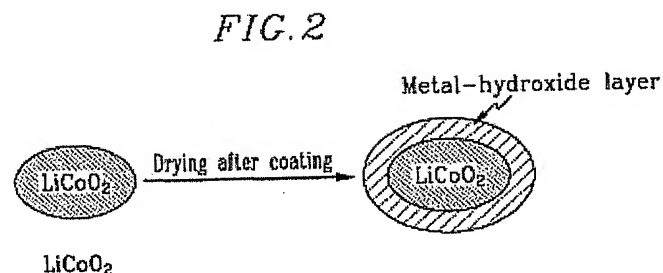
more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1348225

Abstract of corresponding document: **EP1195825**

Disclosed is a positive active material for a rechargeable lithium battery. The positive active material includes a core and a surface-treatment layer on the core. The core includes at least one lithiated compound and the surface-treatment layer includes at least one coating material selected from the group consisting of coating element included-hydroxides, oxyhydroxides, oxycarbonates, hydroxycarbonates and any mixture thereof.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/36  
H01M 4/58

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01123264.1

[43] 公开日 2002 年 5 月 8 日

[11] 公开号 CN 1348225A

[22] 申请日 2001.7.25 [21] 申请号 01123264.1  
[30] 优先权

[32] 2000.10.9 [33] KR [31] 59336/00

[32] 2001.5.15 [33] KR [31] 26468/01

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 权镐真 徐峻源

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
代理人 巫肖南

权利要求书 6 页 说明书 18 页 附图页数 13 页

[54] 发明名称 用于可充电锂电池的正极活性材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开一种用于可充电锂电池的正极活性材料。该正极活性材料包括芯和芯上的表面处理层。芯包括至少一种含锂复合物,而表面处理层包括至少一种选自包括涂层元素的氢氧化物,羟基氧化物,含氧碳酸盐,碳酸氢盐及其任意混合物的涂层材料。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

01.07.25

# 权利要求书

- 1、一种用于可充电锂电池的正极活性材料，其包括  
包括至少一种含锂复合物的芯；和  
5 在芯上的表面处理层，表面处理层包括至少一种选自于包括涂层元素的氢氧化物，羟基氧化物，含氧碳酸盐，碳酸氢盐及其任意混合物的涂层材料。

2、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中的含锂复合物是至少一种用式 1-11 表示的含锂复合物，

- 10  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$  (1)  
 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  (2)  
 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  (3)  
 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{A}_4$  (4)  
 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}''_y\text{A}_2$  (5)  
15  $\text{Li}_x\text{MO}_{2-z}\text{A}_z$  (6)  
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  (7)  
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}''_z\text{A}_\alpha$  (8)  
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{A}_\alpha$  (9)  
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}''_z\text{O}_{2-\alpha}\text{X}_\alpha$  (10)  
20  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_{2-\alpha}\text{X}_\alpha$  (11)

其中

$$0.95 \leq x \leq 1.1, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5, 0 \leq \alpha \leq 2,$$

M 是 Ni 或 Co,

- 25 M' 是至少一种选自于 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 和 Lr 的元素。

- 30 M'' 是至少一种选自于 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 和 Lr 的元素。

01.07.25

A 选自于 O, F, S 和 P, 和

X 选自于 F, S 和 P。

3、根据权利要求 1 所述的正极活性材料, 其中涂层材料的涂层元素能溶解在有机溶剂或水中。

5 4、根据权利要求 3 所述的正极活性材料, 其中涂层材料的涂层元素是至少一种选自 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr 和其混合物的元素。

5、根据权利要求 1 所述的正极活性材料, 其中涂层材料是无定形的或结晶形式。

10 6、根据权利要求 1 所述的正极活性材料, 其中表面处理层的厚度是 0.1-300nm。

7、根据权利要求 6 所述的正极活性材料, 其中表面处理层的厚度是 0.1-100nm。

8、根据权利要求 7 所述的正极活性材料, 其中表面处理层的厚度是 0.1-50nm。

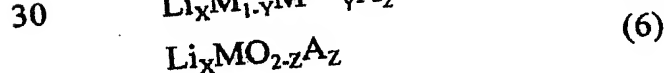
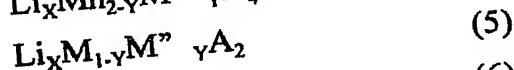
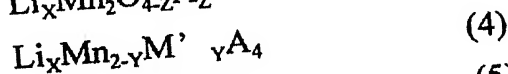
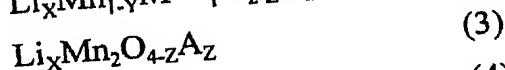
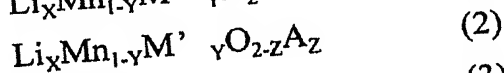
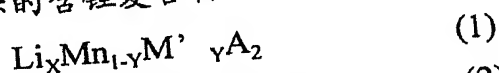
9、根据权利要求 1 所述的正极活性材料, 其中涂层材料中的涂层元素的含量是基于正极活性材料重量的  $2 \times 10^{-5}$ -2wt%。

10、根据权利要求 9 所述的正极活性材料, 其中涂层材料中的涂层元素的含量是基于正极活性材料重量的 0.001-2 wt%。

20 11、一种制备用于可充电锂电池的正极活性材料的方法, 其包括:  
用涂层材料源的有机溶液或涂层材料源的水溶液涂覆至少一种含锂复合物, 制备一种涂覆化合物;

将涂覆化合物干燥。

12、根据权利要求 11 的方法, 其中的含锂复合物是至少一种用式 1-11 表示的含锂复合物,



01.07.25

- 5  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  (7)  
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}^n{}_z\text{A}_\alpha$  (8)  
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'{}_z\text{A}_\alpha$  (9)  
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}^n{}_z\text{O}_{2-\alpha}\text{X}_\alpha$  (10)  
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'{}_z\text{O}_{2-\alpha}\text{X}_\alpha$  (11)

其中

$$0.95 \leq x \leq 1.1, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5, 0 \leq \alpha \leq 2,$$

M 是 Ni 或 Co,

- 10 M' 是至少一种选自于 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 和 Lr 的元素。

- 15 M<sup>n</sup> 是至少一种选自于 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 和 Lr 的元素。

A 选自于 O, F, S 和 P, 和

X 选自于 F, S 和 P。

- 20 13、根据权利要求 11 所述的方法, 其中涂层材料源的有机溶液是通过将涂层材料源加到有机溶剂中形成混合物而制备的, 涂层材料源选自涂层元素, 包括涂层元素的醇盐, 盐和氧化物。

14、根据权利要求 13 所述的方法, 其中, 将混合物回流以形成涂层材料源的有机溶液。

- 25 15、根据权利要求 11 所述的方法, 其中涂层材料源的水溶液是通过将涂层材料源加到水中形成混合物而制备的, 涂层材料源选自包括涂层元素的盐和氧化物。

16、根据权利要求 15 所述的方法, 其中, 将混合物回流以形成涂层材料源的水溶液。

- 30 17、根据权利要求 11 所述的方法, 其中  
 涂层材料源的有机溶液是由能溶解在有机溶剂中的涂层元素形成的,  
 和

01.07.25

涂层材料源的水溶液是由能溶解在水中的涂层元素形成的。

18、根据权利要求 17 所述的方法，其中涂层材料源的涂层元素是至少一种选自 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr 和其混合物的元素。

5 19、根据权利要求 11 所述的方法，其中有机溶液或水溶液中的涂层材料源的浓度是 0.1-50wt%。

20、根据权利要求 19 所述的方法，其中有机溶液或水溶液中的涂层材料源的浓度是 5-30wt%。

10 21、根据权利要求 11 所述的方法，其中涂覆步骤是通过将含锂复合物和涂层材料源的有机溶液或水溶液注射入混合器，并持续将混合器中的温度升高来进行的。

22、根据权利要求 21 所述的方法，其中涂覆步骤还包括将鼓泡气吹入混合器。

23、根据权利要求 21 所述的方法，其中涂覆步骤是在真空下进行的。

15 24、根据权利要求 10 所述的方法，其中还包括将干燥后的涂覆化合物筛分。

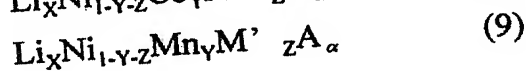
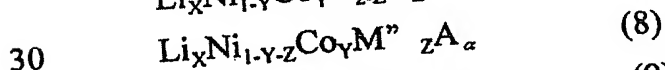
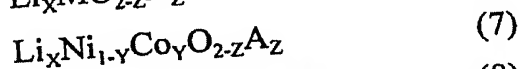
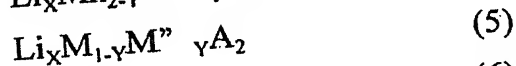
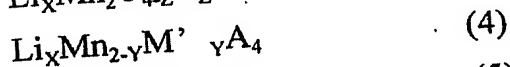
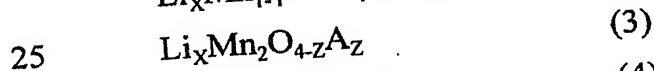
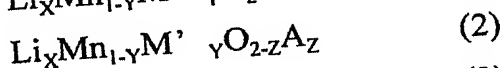
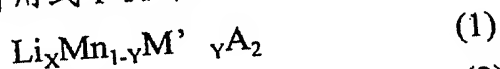
25、一种用于可充电锂电池的正极活性材料；其包括

包括至少一种含锂复合物的芯；和

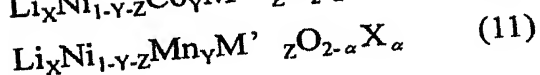
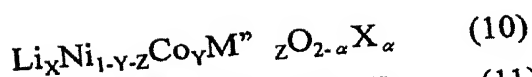
在芯上的表面处理层，表面处理层包括含有涂层元素的氢氧化物或羟

20 基氧化物。

26、根据权利要求 25 所述的正极活性材料，其中的含锂复合物是至少一种用式 1-11 表示的含锂复合物，



01.07.25



其中

$$0.95 \leq x \leq 1.1, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5, 0 \leq \alpha \leq 2,$$

5

M 是 Ni 或 Co,

M' 是至少一种选自于 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 和 Lr 的元素。

10

M<sup>n</sup> 是至少一种选自于 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 和 Lr 的元素。

A 选自于 O, F, S 和 P, 和

15

X 选自于 F, S 和 P。

27、根据权利要求 25 所述的正极活性材料, 其中表面处理层的涂层元素能溶解在有机溶剂或水中。

28、根据权利要求 25 所述的正极活性材料, 其中表面处理层的涂层元素是至少一种选自 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga,

20

B, As, Zr 和其混合物的元素。

29、根据权利要求 25 所述的正极活性材料, 其中的涂层材料是无定形的或结晶形式。

30、根据权利要求 25 所述的正极活性材料, 其中表面处理层中的涂层元素的含量是基于正极活性材料重量的  $2 \times 10^{-5}$ -2wt%。

25

31、根据权利要求 30 所述的正极活性材料, 其中表面处理层中的涂层元素的含量是基于正极活性材料重量的 0.001-2 wt%。

32、一种用于可充电锂电池的正极活性材料, 其包括

包括一种锂-钴的硫属元素复合物的芯; 和

在芯上的表面处理层, 表面处理层包括  $\text{Al}(\text{OH})_3$  或  $\text{AlO}(\text{OH})$ 。

30

33、根据权利要求 32 所述的正极活性材料, 其中表面处理层中的 Al 的含量是基于正极活性材料重量的  $2 \times 10^{-5}$ -2wt%。

01.07.25

34、根据权利要求 33 所述的正极活性材料，其中表面处理层中的 Al 的含量是基于正极活性材料重量的 0.001-2 wt%。

35、一种用于可充电锂电池的正极活性材料，其包括  
包括一种锂-锰或锂-钴的硫属元素复合物的芯；和

5 在芯上的表面处理层，表面处理层包括  $\text{HB}(\text{OH})_2$ 。

36、根据权利要求 35 所述的正极活性材料，其中表面处理层中的 B 的含量是基于正极活性材料重量的  $2 \times 10^{-5}$ -2wt%。

37、根据权利要求 36 所述的正极活性材料，其中表面处理层中的 B 的含量是基于正极活性材料重量的 0.001-2 wt%。



01.07.25

## 说明书

### 用于可充电锂电池的正极活性材料及其制备方法

- 5 本申请的基础是 2000.10.9 和 2001.5.15 在韩国工业产权局申请的申请 2000-59336 和 2001-26468, 此处引入这两篇申请作为参考。

#### 技术领域

- 10 本发明涉及一种用于可充电锂电池的正极活性材料及其制备方法, 更具体地说, 涉及一种用于具有良好电化学性能如寿命周期、高放电电势、高能量密度及改进的热稳定性的可充电锂电池的正极活性材料。

#### 背景技术

- 15 可充电锂电池有约 3.7V 的高平均放电电势, 是 4V 级电池。可充电锂电池广泛地应用在也称为“3Cs”的便携式电话、笔记本电脑或便携式摄像机中, 是数字化世界中的主要元件。

可充电锂电池中用来作为正极和负极活性材料的是锂离子脱离或插入其中的材料。作为电解质, 可使用有机溶剂或聚合物。在锂离子插入和脱离反应过程中, 活性材料的化学势的变化使可充电锂电池产生电能。

- 20 作为可充电锂电池中的负极活性材料, 在其发展的早期使用金属锂。但是, 近来广泛使用能可逆地插入锂离子的碳材料取代金属锂, 这是因为金属锂与电解质有高反应性并且形成枝状晶体所产生的问题。使用碳基活性材料, 可防止使用金属锂的电池中存在的安全隐患问题, 同时能够达到较高的能量密度并且能很大地增加其寿命周期。特别的是, 为了增加碳材料的容量, 在碳材料中加入硼以产生硼涂层石墨(BOC)。

- 25 作为可充电锂电池中的正极活性材料, 使用锂离子插入或脱离其中的硫属元素复合物。一般的例子包括  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) 或  $\text{LiMnO}_2$ 。锰基材料如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  或  $\text{LiMnO}_2$  最易于制备, 比其它材料价格低并且有利于环境。但是, 锰基材料的容量低。 $\text{LiNiO}_2$  价格低并有高的蓄电量, 但是难以生产。 $\text{LiCoO}_2$  较贵, 但是因为其有良好的导电性和高的电池电压而广泛使用。大多数(至少约 95%)可充电锂电池使用
- 30  $\text{LiCoO}_2$ 。

尽管  $\text{LiCoO}_2$  有良好的寿命周期性能并且有良好的平稳放电性能，但是仍然需要改进其电化学性能如良好的寿命周期和高的能量密度。

5 满足这种要求的一种方法是用其它金属取代  $\text{LiCoO}_2$  中的部分 Co。Sony 通过向  $\text{LiCoO}_2$  中掺入约 1-5wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  而制得  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 。A&TB(Ashai & Thosiba Battery Co.)通过用 Sn 取代  $\text{LiCoO}_2$  中的部分 Co 而制得掺有 Sn 的 Co 基活性材料。

另一种方法是用一种涂层材料涂覆含锂复合物。

10 美国专利 5292601 公开了  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M 是选自 Co, Ni 或 Mn 的至少一种元素, x 是 0.5-1)。美国专利 5705291 公开了一种涂层材料与锂插入化合物相混合的方法, 将该混合物在  $400^\circ\text{C}$  或更高温度下退火以在化合物上涂覆该涂层材料。涂层材料选自氧化硼, 硼酸, 氢氧化锂, 氧化铝, 铝酸锂, 偏硼酸锂, 二氧化硅, 硅酸锂及其混合物。

15 日本专利公开 Hei 9-55210 公开了用 Co, Al 和 Mn 的醇盐涂覆锂镍基氧化物, 然后进行热处理以制备正极活性材料。日本专利公开 Hei 11-16566 公开了用金属和/或其氧化物涂覆锂基氧化物, 该金属包括 Ti, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B 或 Mn。日本专利公开 Hei 11-185758 公开了用共沉积法将金属氧化物涂覆在锂锰氧化物的表面上, 然后进行热处理以制备正极活性材料。

20 尽管这些研究已经取得进展, 但是仍然需要改进电化学性能如高容量、长寿命周期, 高能量密度和良好的热稳定性。对正极活性材料的热稳定性进行了很多研究以确保电池在滥用条件如受热, 点火或过度充电时的稳定性和可靠性。

#### 发明概述

25 本发明的一个目的是提供一种用于具有良好电化学性能如良好的寿命周期、高放电电势和高能量密度的可充电锂电池的正极活性材料。

本发明的另一个目的是提供用于具有良好热稳定性的可充电锂电池的正极活性材料。

本发明的再一个目的是提供一种用实用的手段制备该正极活性材料的方法。

30 用包括芯和在芯上的表面处理层的可充电锂电池的正极活性材料可达到这些目的及其它目的。表面处理层包括至少一种选自于包括涂层元素的

氢氧化物, 羟基氧化物, 含氧碳酸盐, 碳酸氢盐及其任意混合物的涂层材料, 优选是包括涂层元素的氢氧化物或羟基氧化物。包括涂层元素的氢氧化物, 羟基氧化物, 含氧碳酸盐, 碳酸氢盐及其任意混合物可以是无定形的或结晶形式。

- 5 为了达到这些目的及其它目的, 本发明提供了制备用于可充电锂电池的正极活性材料的方法。在该方法中, 用涂层材料源的有机溶液或涂层材料源的水溶液涂覆至少一种含锂复合物, 然后将涂覆的化合物干燥。

#### 附图说明

- 10 当结合附图并参照以下的详细描述进行考虑时, 可对本发明有更好地理解, 并且可对本发明进行更完全的理解, 许多附加的优点也将是显而易见的。

图 1 是表示本发明的涂覆步骤中所用的设备的示意图;

图 2 是表示根据本发明制备含有  $\text{LiCoO}_2$  的正极活性材料的方法的示意图;

- 15 图 3 是表示根据通用方法制备含有  $\text{LiCoO}_2$  的正极活性材料的方法的示意图;

图 4 是表示有一段方法的发明方法和通用方法的方框图;

图 5a 是表示根据本发明的实施例 2 得到的正极活性材料表面的扫描电子显微(SEM)图;

- 20 图 5b 是表示根据本发明的实施例 3 得到的正极活性材料表面的 SEM 图;

图 5c 是表示根据对比实施例 5 得到的正极活性材料表面的 SEM 图;

图 5d 是表示  $\text{LiCoO}_2$  正极活性材料表面的 SEM 图;

- 25 图 6a 是表示根据实施例 2 得到的用于可充电锂电池的正极活性材料的透射电子显微(TEM)图;

图 6b 是表示根据本发明的对比实施例 5 得到的用于可充电锂电池的正极活性材料的 TEM 图;

图 7 是表示根据本发明的实施例 2-5 及对比实施例 1 得到的正极活性材料的 X 射线衍射图;

- 30 图 8 是表示根据本发明的实施例 2-5 及对比实施例 1 和 8 得到的正极活性材料在 0.1C 时的放电性能的曲线图;

图 9 是表示根据本发明的实施例 2-5 及对比实施例 1 和 8 得到的正极活性材料在 1C 时的放电性能的曲线图；

图 10 是表示根据本发明的实施例 2-5 及对比实施例 1 得到的正极活性材料的寿命周期性能的曲线图；

5 图 11 是表示根据本发明的实施例 14-15 及对比实施例 2 得到的正极活性材料高温下的寿命周期性能的曲线图；

图 12 是表示根据本发明的实施例 4-5 及对比实施例 1 和 8 得到的正极活性材料的差示扫描量热(DSC)结果的曲线图；

10 图 13 是表示根据本发明的实施例 13 及对比实施例 1 得到的正极活性材料的 DSC 结果的曲线图；

图 14a 是根据对比实施例 8 得到的圆柱形电池在热稳定性测试前和测试后的照片；

图 14b 是根据本发明的实施例 4 得到的圆柱形电池在热稳定性测试前和测试后的照片；

15 图 15 是一种本发明的正极活性材料的涂层材料的 FT-IR 曲线图；

图 16 是本发明的正极活性材料的表面处理层和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的拉曼光谱；

图 17 是表示  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 图样的曲线图；

图 18 是  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 JCPDS 卡片；和

20 图 19 是表示本发明的正极活性材料的涂层材料和  $\text{B}_2\text{O}_3$  的 XRD 图样的曲线图。

#### 发明详述

本发明是对韩国专利申请 98-42956 的改进，韩国专利申请 98-42956 转让给了本发明的受让人，其中公开了用金属氧化物涂覆的正极活性材料。

25 本发明的正极活性材料包括芯和表面处理层。表面处理层包括至少一种选自于包括涂层元素的氢氧化物，羟基氧化物，含氧碳酸盐，碳酸氢盐及其任意混合物的化合物(后面称之为“涂层材料”)。表面处理层优选包括包含涂层元素的氢氧化物或羟基氧化物。涂层材料可以是无定形的或结晶形式。

30 涂层材料中的涂层元素可以是能够溶解在有机溶剂或水中的任意元素。其例子是 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 或其任意的混合物。涂层材料中的涂层元素含量优选是基于正极活

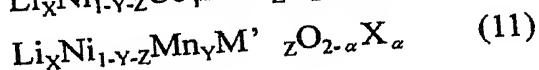
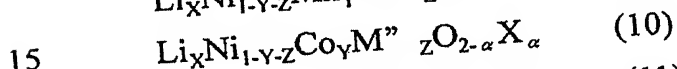
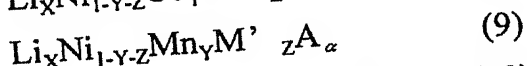
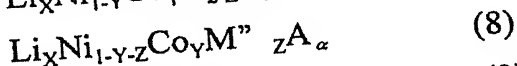
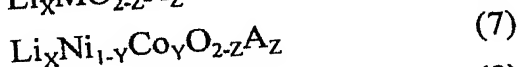
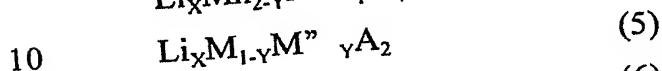
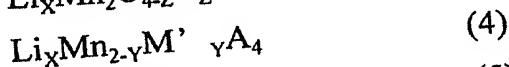
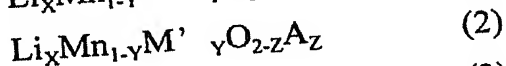
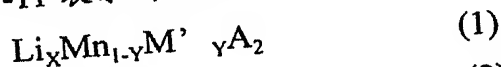
01.07.25

性材料重量的  $2 \times 10^{-5}$ -2wt%，优选 0.001-2 wt%。

表面处理层的厚度优选是 0.1-300nm，更优选是 0.1-100nm，最优选是 0.1-50nm。

芯包括至少一种含锂复合物(lithiated compound)，优选包括至少一种用

5 式 1-11 表示的含锂复合物，



其中

$$0.95 \leq x \leq 1.1, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5, 0 \leq \alpha \leq 2,$$

M 是 Ni 或 Co，

20 M' 是至少一种选自于 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 和 Lr 的元素。

25 M'' 是至少一种选自于 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 和 Lr 的元素。

A 选自于 O, F, S 和 P, 和

X 选自于 F, S 和 P。

30 根据本发明的一个实施例，芯包括锂钴的硫属元素复合物(chalcogenide compound)，表面处理层包括  $\text{AlO}(\text{OH})$  或  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。根据本发明的另一个实

施例，芯包括锂锰或锂钴的硫属元素复合物，表面处理层包括  $\text{HB}(\text{OH})_2$ 。

本发明的正极活性材料与可商购的传统  $\text{LiCoO}_2$  或  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_2$  相比，改进了寿命周期、放电电势、能量密度及良好的热稳定性方面的电化性能。

5 现在详细描述正极活性材料的制备。

用涂层材料源的有机溶液或水溶液(后面称之为“涂层溶液”)涂覆(包覆)至少一种含锂复合物。

10 通过将涂层材料源溶解在有机溶剂或水中，且优选将得到的混合物回流来得到涂层溶液。涂层材料源包括涂层元素或包括涂层元素的涂层元素的醇盐，盐或氧化物。合适的涂层材料源可根据溶剂类型选自于涂层元素或包括涂层元素的醇盐，盐或氧化物，这对于本领域普通技术人员来说是公知的。例如，如果用有机溶剂作为溶剂，则可用涂层元素，包括涂层元素的醇盐，盐或氧化物作为涂层材料源，如果用水作为溶剂，则可用包括涂层元素的盐或氧化物作为涂层材料源。

15 涂层材料源中的涂层元素可以是能够溶解在有机溶剂或水中的任意元素。其例子是  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Zr}$  或其任意的混合物。

有用的有机溶剂包括己烷，氯仿，四氢呋喃，乙醚，二氯甲烷，丙酮或如甲醇，乙醇或异丙醇的醇。

20 典型的有机溶液是包括涂层元素的醇盐溶液。醇盐溶液可通过将涂层元素溶解在如甲醇，乙醇或异丙醇的醇中，然后使之回流，或者通过将包括涂层元素的醇盐如甲醇盐，乙醇盐或异丙醇盐溶解在醇中而制得。例如，通过将硅酸盐溶解在乙醇中制备四乙基原硅酸盐溶液。有机溶液或水溶液可通过商业渠道购买。通过将  $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶解在有机溶剂或水中可制得

25 硼溶液。也可以通过将  $\text{HB}(\text{OH})_2$  溶解在有机溶剂或水中制得硼溶液。

$\text{HB}(\text{OH})_2$  可通过将  $\text{B}_2\text{O}_3$  溶解在有机溶剂或水中，然后进行干燥而制得。有用的盐或氧化物包括钒酸盐形式，如钒酸铵  $(\text{NH}_4(\text{VO})_3)$  或氧化钒  $(\text{V}_2\text{O}_5)$ 。

30 涂层溶液中的涂层材料源的浓度是基于涂层溶液重量的 0.1-50wt%，优选 5-30wt%。当其浓度低于 0.1wt% 时，通过将溶液涂覆在含锂复合物上得到的效果不充分。相反，当涂层材料源的浓度高于 50wt% 时，得到的涂覆

层将有不符合要求的厚度。

可以使用溅射法，化学气相沉积法(CVD)，浸渍法如浸涂法，也可以使用任何其它的通用涂覆技术进行涂覆工艺。任何其它的涂覆技术如果可以得到且能够应用，则可以和本申请中描述的这些方法一样有效。普通的涂覆工艺方法是将含锂复合物浸渍在溶液中。浸渍方法包括将含锂材料与涂层溶液混合(混合步骤)，然后将得到的含锂材料与溶液分离(脱除溶剂步骤)。

然后，涂覆的粉末在室温至约 200℃ 下干燥约 1-24 小时。

涂覆工艺也可以是一段方法，其中混合步骤，脱除溶剂步骤及干燥步骤在一个加工容器中进行。该一段方法简单，所以能够降低生产成本并在芯上形成均匀的表面处理层。

可以这样进行一段方法：至少一种含锂复合物和涂层溶液注射入混合器；摇动混合器的同时将混合器升温。另外，可以将鼓泡气射入混合器。鼓泡气有助于促进涂层溶液中的溶剂蒸发并能吹除混合器中存在的不纯气体。鼓泡气可包括  $\text{CO}_2$  和没有水分的惰性气体如氮气或氩气。一段方法也可以不用鼓泡气而在真空下进行。

当涂层溶液涂覆在含锂复合物上时，可以通过升高周围温度和混合而将过多的涂层溶液蒸发而除去。因此，混合步骤，脱除溶剂步骤及干燥步骤可以在一个混合容器中进行。

可通过在混合器周围循环热水来升高混合器的温度。热水的温度是有机溶剂或水蒸发时的温度，优选约 50-100℃。可通过在混合器周围进行循环来冷却热水。这时候可用热交换器加热冷却后的水，然后将加热后的水进行再循环。

混合器可以是任意的混合器，只要含锂复合物和涂层溶液能够很好地混合并且混合器的温度能够在混合过程中升高。

图 1 表示带有热交换器的混合器。如图 1 所示，当热水通过热交换器在混合器周围循环时将氮气(鼓泡气)射入混合器的上部。

如果进行一段方法，干燥步骤可以和涂覆步骤同时进行，因此，就不再需要额外的干燥步骤。结果，通过改变干燥气氛可以将含有涂层元素的有机溶液或含有涂层元素的水溶液转化成氢氧化物，羟基氧化物，含氧碳酸盐，碳酸氢盐或其混合物。例如，当在二氧化碳气氛下进行干燥步骤时，

形成含氧碳酸盐或碳酸氢盐。通过这种方法，可以制备涂有表面处理层的活性材料。

表面处理层的厚度优选是约 0.1-300nm，更优选是 0.1-100nm，最优选是 0.1-50nm。虽然其它的厚度是可能的，但是，如果表面处理层的厚度小于 0.1nm，就不能实现由表面处理层所得到的效果。相反，如果厚度大于 300nm，则表面处理层将有不符合要求的厚度而降低活性材料的比能。

表面处理层中的涂层元素含量优选是基于正极活性材料重量的约  $2 \times 10^{-5}$ -2wt%，更优选 0.001-2 wt%。涂层元素的含量理论上可以从有关加入到含锂复合物中的涂层材料源的知识得到，或者基本上可以用通常的定量分析法如 ICP 法对其测量而得到。

在  $\text{LiCoO}_2$  上形成包括含有涂层元素的氢氧化物的表面处理层的方法示意性地在图 2 中说明。该发明方法包括混合步骤和干燥步骤。相反，通过热处理步骤在  $\text{LiCoO}_2$  上形成金属氧化物层的通用方法示意性地在图 3 中说明。该通用方法包括混合步骤，干燥步骤和热处理步骤。如图 2 和 3 所示，热处理步骤进行与否，则  $\text{LiCoO}_2$  上的材料种类有变化。

当进行热处理步骤时，在芯上形成金属氧化物层。该金属氧化物层有较低的离子导电率，这就造成内电阻增加并造成放电电势和能量密度降低。

另一方面，当不进行热处理步骤时，在芯上形成包括含有涂层元素的氢氧化物，羟基氧化物，含氧碳酸盐，碳酸氢盐或其混合物的表面处理层。该表面处理层能够降低内电阻并能防止放电电势下降，因此该活性材料具有高放电电势。结果，本发明的正极活性材料能提供良好的寿命周期性能，放电电势和能量密度，与金属氧化物涂层的正极活性材料相比，其还具有优良的充电和放电性能。

为了参考，如图 4 所示，通用的涂覆工艺是将含有涂层元素的有机溶液或水溶液与含锂复合物混合制成浆液(混合步骤)。将得到的含锂复合物与溶液分离(脱除溶剂步骤)，可以在 80-100℃下将分离的含锂复合物干燥(干燥步骤)，然后将干燥的复合物进行热处理。

还如图 4 所示，该发明方法包括一段方法(包括在一个容器中进行混合步骤，脱除溶剂步骤和干燥步骤)，因此整个过程简单而经济。另外，该方法可均匀地将含有涂层元素的有机溶液或水溶液涂覆在含锂复合物上。

本发明的正极活性材料的制备方法不包括热处理步骤，因此制备正极



活性材料所需要的时间就减少了，并且省去了热处理步骤的费用。因此，本发明的制备方法与包括热处理步骤的通用方法相比，具有高的生产率并且费用低。另外，因为本发明不包括热处理步骤，所以在活性材料的表面上形成含有涂层元素的氢氧化物，羟基氧化物，含氧碳酸盐，碳酸氢盐或其任意混合物，而不用转变成其相应的氧化物。

5 为了将有所需平均直径的颗粒分离，可以将正极活性材料粉末筛分，也可以不筛分。不进行筛分时，包括在表面处理层中的同一材料保留在正极活性材料浆液中。浆液中的该材料可改进正电极的热稳定性。

10 为了能够销售，电池要通过各种稳定性试验。钉子穿过充电电池的穿透度试验对于保证电池的稳定性是关键的。电池的稳定性取决于各种因素，特别是充电正电极与浸泡在充电正电极中的电解质的反应所造成的放热反应。

例如，当有  $\text{LiCoO}_2$  活性材料的硬币电池充电到预定电势时， $\text{LiCoO}_2$  转变成  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 。充电活性材料的差示扫描量热(DSC)结果显示： $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  15 有望使活性材料具有热稳定性。即，可通过知道放热峰出现时的温度，放热量和由 DSC 得到的放热峰评价正极活性材料的热稳定性。因为  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  活性材料是不稳定的，所以，和金属键合的氧( $\text{Co-O}$ )会由于温度的升而分解释放出氧。释放的氧可与电池中的电解质反应，造成电池激发。因此，当氧气分解时的温度和放热量将很大地影响到电池的稳定性。

20 本发明的正极活性材料的放热温度是约  $230^\circ\text{C}$  或更高，这比没有表面处理层的正极活性材料的放热温度高  $30^\circ\text{C}$ 。另外，本发明的正极活性材料在放热反应过程中有很小的放热量。因此，本发明的正极活性材料具有优良的热稳定性。

含锂复合物可以商购，也可以通过下述过程制备。

25 锂源和金属源以所需的比例混合。锂源可以是任何本领域公知的材料，其中的一些包括硝酸锂，醋酸锂和氢氧化锂。作为金属源，可以使用锰源，钴源，镍源或镍钴源。锰源的一般例子是醋酸锰和二氧化锰。钴源的一般例子是氢氧化钴，硝酸钴和碳酸钴，而镍源的一般例子是氢氧化镍，硝酸镍和醋酸镍。镍锰源是通过共沉积镍和锰盐而制得的。还可与锰源，钴源，30 镍源或镍钴源一起使用氟源，硫源或磷源。氟源可以是氟化锰或氟化锂，硫源可以是硫化锰或硫化锂。磷源可以是  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。应当注意的是，上面列

举的锰，钴，镍，镍锰，氟，硫和磷源并非排他性列举。

同时，为了促进锂源和金属源的反应，往该混合物中加入溶剂。溶剂可以是乙醇，甲醇，水或丙酮。然后将该混合物在灰砂研磨机中混合直到其达到没有液体的状态。

- 5 在约 400-600℃ 下将得到的混合物进行热处理以产生半晶体正极活性材料前驱体粉末。尽管其它温度是可能的，但是，如果第一个热处理步骤的温度低于 400℃，则金属源将不能与锂源进行完全反应。然后，在干燥空气或氧气下将热处理后的活性材料前体粉末干燥，随后将该前体粉末再混合以均匀地分配锂源。再混合步骤也可以紧随热处理步骤之后进行。

- 10 半结晶前体粉末在约 700-900℃ 下再次进行热处理约 10-15 小时以产生结晶正极活性材料。如上所述，如果第一个热处理步骤的温度低于 400℃，则锂源将不能与金属源进行完全反应。如果第二个热处理步骤的温度低于 700℃，则难以形成结晶材料。可以在干燥空气中以 5℃/min 的升温速率进行该加热步骤。混合物在第一和第二热处理温度下保持预定长的时间，然后  
15 将该混合物自然冷却。结果就得到选自于由式 1-11 表示的化合物的复合物粉末。

然后，在室温下摇动由式 1-11 表示的复合物以均匀地分配锂源。

下面的实施例进一步说明本发明。

#### 对比实施例 1

- 20 作为正极活性材料的平均直径是 10 μm 的  $\text{LiCoO}_2$ ，碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘结剂在 N-甲基吡咯烷酮中混合，制成正极活性材料浆液。在厚度是约 100 μm 的铝箔上将正极活性材料浆液制成正电极。将正电极冲成 1.6cm 直径的孔。用该冲孔的正电极在球形箱内制成硬币型半电池。作为电解质，使用碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯(体积比：1:1)中的 1M  $\text{LiPF}_6$ ，作为反电极，  
25 使用金属锂箔。

#### 对比实施例 2

按照与对比实施例 1 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了平均直径是 15 μm 的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。

#### 对比实施例 3

- 30 按照与对比实施例 1 同样的方法制成硬币电池，不同之处在于使用了  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Sr}_{0.002}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  正极活性材料。

## 对比实施例 4

1wt%的异丙醇铝溶解在 99wt%的乙醇中制成 1%的异丙醇铝的乙醇溶液。往该乙醇溶液中加入平均直径是  $10\mu\text{m}$  的  $\text{LiCoO}_2$ 。然后将其很好地混合以使乙醇溶液和  $\text{LiCoO}_2$  充分反应。将得到的材料与溶液分离，然后在  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥约 12 小时。在干燥空气中将干燥后的材料在约  $500^\circ\text{C}$  下热处理约 10 小时。结果制备出有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面层的正极活性材料。

用该正极活性材料，按照与对比实施例 1 同样的方法制成硬币型半电池。

## 对比实施例 5

10 按照与对比实施例 4 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了 5%的异丙醇铝的乙醇溶液，且热处理是在  $600^\circ\text{C}$  下进行的。

## 对比实施例 6

按照与对比实施例 4 同样的方法制成硬币半电池，不同之处在于使用了  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Sr}_{0.002}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  正极活性材料。

## 15 对比实施例 7

按照与对比实施例 4 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了 5%的异丙醇铝的乙醇溶液和  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Sr}_{0.002}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  正极活性材料。

## 对比实施例 8

20 按照与对比实施例 4 同样的过程制成硬币型半电池，不同之处在于热处理是在  $600^\circ\text{C}$  下进行的。

## 实施例 1

1wt%的异丙醇铝粉末溶解在 99wt%的乙醇中制成 1%的异丙醇铝溶液。该异丙醇铝溶液和平均直径是  $10\mu\text{m}$  的  $\text{LiCoO}_2$  注射入图 1 所示的混合器，将其混合约 10 分钟。恒温箱的温度设置为约  $60^\circ\text{C}$ ，在将水进行循环和用氮气吹扫的同时进行混合步骤约 1 小时。结果制备出有  $\text{Al}(\text{OH})_3$  表面层的  $\text{LiCoO}_2$  正极活性材料粉末。

30 该正极活性材料粉末，碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘结剂以 94:3:3 的比例在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合，制成正极活性材料浆液。在厚度是约  $100\mu\text{m}$  的铝箔上将正极活性材料浆液制成正电极。将正电极冲成  $1.6\text{cm}$  直径的孔。用该正电极在球形箱内制成硬币型半电池。作为电解质，使用碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯(体积比: 1:1)中的  $1\text{M LiPF}_6$ ，作为反电极，使用金

属锂。

#### 实施例 2

- 5 1wt%的异丙醇铝溶解在 99wt%的乙醇中制成 1%的异丙醇铝的乙醇溶液。往该乙醇溶液中加入平均直径是  $10\mu\text{m}$  的  $\text{LiCoO}_2$ 。然后将其很好地混合以使乙醇溶液和  $\text{LiCoO}_2$  充分反应。将得到的材料与溶液分离，然后在约  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥约 12 小时以制备出正极活性材料。

用该正极活性材料，按照与实施例 1 同样的方法制成硬币型半电池。

#### 实施例 3

- 10 按照与实施例 2 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了 5% 的异丙醇铝溶液。

#### 实施例 4

按照与实施例 2 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了 10% 的异丙醇铝溶液。

#### 实施例 5

- 15 按照与实施例 2 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于：使用 10% 的异丙醇铝溶液制备出涂覆有  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的  $\text{LiCoO}_2$  正极活性材料，然后使之通过 325 目( $44\mu\text{m}$ )的筛子以收集平均直径小于  $44\mu\text{m}$  的粉末。

#### 实施例 6

- 20 按照与实施例 2 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于用  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Sr}_{0.002}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  代替  $\text{LiCoO}_2$ 。

#### 实施例 7

按照与实施例 2 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于用 5% 的异丙醇铝溶液涂覆  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Sr}_{0.002}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。

#### 实施例 8

- 25 按照与实施例 2 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了在水中加入  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  而制成的 1% 的硝酸铝溶液，且在约  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中进行干燥步骤约 24 小时。

#### 实施例 9

- 30 按照与实施例 2 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了在水中加入  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  而制成的 5% 的硝酸铝溶液，且在约  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中进行干燥步骤约 24 小时。

### 实施例 10

按照与实施例 2 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了在水中加入  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  而制成的 10% 的硝酸铝溶液，且在约  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中进行干燥步骤约 24 小时。

### 5 实施例 11

1wt% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$  溶解在 95wt% 的乙醇中制成乙醇硼溶液。平均直径是  $10\text{ }\mu\text{m}$  的  $\text{LiCoO}_2$  粉末浸渍在该乙醇盐溶液中。然后将其很好地混合以使  $\text{LiCoO}_2$  粉末表面和乙醇硼充分反应。将得到的材料在约  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥约 12 小时以制备出有  $\text{BH}(\text{OH})_2$  表面层的  $\text{LiCoO}_2$  正极活性材料。

10 用该正极活性材料，按照与实施例 2 同样的方法制成硬币型半电池。

### 实施例 12

按照与实施例 11 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了 5% 的乙醇硼溶液。

### 实施例 13

15 按照与实施例 11 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了 10% 的乙醇硼溶液。

### 实施例 14

按照与实施例 11 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了平均直径是  $15\text{ }\mu\text{m}$  且用 1% 的乙醇硼溶液涂覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末。

### 20 实施例 15

按照与实施例 11 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了平均直径是  $15\text{ }\mu\text{m}$  且用 10% 的乙醇硼溶液涂覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末。

### 实施例 16

25 按照与实施例 11 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了用 1% 的乙醇硼溶液涂覆的  $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 。

### 实施例 17

按照与实施例 11 同样的方法制成硬币型半电池，不同之处在于使用了用 1% 的乙醇硼溶液涂覆的  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 。

### 正极活性材料的 SEM 照片

30 图 5a, 5b 和 5c 分别表示根据实施例 2 和 3 及对比实施例 5 制得的正极活性材料的 SEM 照片。作为对比，图 5d 表示纯  $\text{LiCoO}_2$  的 SEM 照片。

如图 5a-d 所示, 根据实施例 2 和 3 制得的正极活性材料(图 5a 和 5b)与  $\text{LiCoO}_2$ (图 5d)具有相似的光滑表面。但是, 根据对比实施例 5 制得的正极活性材料(图 5c)具有粗糙表面, 这是因为其表面有金属氧化物。

#### 正极活性材料的 TEM 照片

- 5 图 6a 和 6b 分别表示根据实施例 2 和对比实施例 5 制得的正极活性材料的 TEM 照片。图 6a 表示根据实施例 2 制得的正极活性材料具有无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  表面层, 而图 6b 表示根据对比实施例 5 制得的正极活性材料具有  $\text{Co-Al-O}(\text{CoAl}_2\text{O}_4)$  表面层并且在该表面层上有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

#### 正极活性材料的 XRD 图样

- 10 图 7 表示根据实施例 2-5 和对比实施例 1 制得的正极活性材料的 XRD 结果。图 7 表示根据实施例 2-5 制得的正极活性材料具有与根据对比实施例 1 制得的正极活性材料相似的 XRD 图样。这些结果表明可以不对正极活性材料的整体化学结构进行改性而形成表面处理层。

#### 充电和放电性能

- 15 根据实施例 2-5 及对比实施例 1 和 8 制得的正极活性材料分别在 0.1C 和 1C 时进行充电和放电。测试其放电性能, 结果分别示于图 8 和 9 中。如图 8 和 9 所示, 根据实施例 2-5 制得的正极活性材料在低速和高速下都具有比根据对比实施例 1 制得的正极活性材料更好的放电性能。根据实施例 2-5 制得的正极活性材料在低速下具有比根据对比实施例 8 制得的正极活性材料略好的放电性能(图 8, 0.1C), 但是, 根据实施例 2-5 制得的正极活性材料在高速下(1C)具有比根据对比实施例 8 制得的正极活性材料好得多的放电性能(图 9)。

#### 寿命周期性能

- 25 测定根据实施例 2-5 及对比实施例 1 制得的正极活性材料的寿命周期性。当充电和放电速率(电流密度)以 0.1C(1 个循环), 0.2C(3 个循环), 0.5C(10 个循环)和 1C(10 个循环)之顺序变化时, 正极活性材料在 4.3V-2.75V 下充电和放电。结果示于图 10。为了易于比较, 在每一速率下测定第一循环的放电容量, 结果示于表 1。

01.07.25

表 1: 根据 C-速率的放电容量[单位: mAh/g]

| C-速率    | 0.1C | 0.5C | 1C  |
|---------|------|------|-----|
| 对比实施例 1 | 159  | 150  | 137 |
| 实施例 2   | 162  | 157  | 152 |
| 实施例 3   | 159  | 154  | 152 |
| 实施例 4   | 164  | 159  | 149 |
| 实施例 5   | 159  | 153  | 145 |

如表 1 所示, 根据实施例 2-5 制得的正极活性材料具有比根据对比实施例 1 制得的正极活性材料更好的寿命周期性能。

- 5 在高温下(60℃)通过在 4.3V-2.75V 下增加 C-速率(0.1C、0.2C、0.5C 和 1C)测定根据实施例 14-15 和对比实施例 2 制得的正极活性材料的寿命周期性能。结果示于图 11。图 11 表示: 根据实施例 14-15 制得的电池的开始放电容量大于根据对比实施例 2 制得的电池的开始放电容量。根据对比实施例 2 制得的电池在 30 个循环后其放电容量会突然丧失。另一方面, 根据实施例 14-15 制得的电池的放电容量在 30 个循环后几乎保持不变。得到这些
- 10 良好的寿命周期性能是因为  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  表面上的  $\text{HB}(\text{OH})_2$ 。  $\text{HB}(\text{OH})_2$  可防止  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中的 Mn 离解, Mn 离解会造成寿命周期性能的恶化。因此, 根据实施例 14-15 制得的正极活性材料有望能够极大地降低与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中的 Mn 离解相关的寿命周期性能的恶化。

#### 平均放电电势

- 15 在 4.3V-2.75V 下通过变化速率, 即, 0.1C(1 个周期)、0.2C(3 个周期)、0.5C(10 个周期)和 1C(10 个周期)对具有根据实施例 2-5 和对比实施例 1 和 8 制得的正极活性材料的硬币电池进行充电和放电。测定平均放电电势, 结果示于表 2。

表 2: 根据 C-速率的平均放电电势[单位: 伏]

| C-速率    | 0.1C | 0.5C | 1C   |
|---------|------|------|------|
| 对比实施例 1 | 3.92 | 3.89 | 3.81 |
| 对比实施例 8 | 3.92 | 3.90 | 3.86 |
| 实施例 2   | 3.92 | 3.91 | 3.89 |
| 实施例 3   | 3.92 | 3.91 | 3.88 |
| 实施例 4   | 3.92 | 3.91 | 3.88 |
| 实施例 5   | 3.92 | 3.91 | 3.87 |

如表 2 所示, 在低速时(0.1C), 根据实施例 2-5 制得的硬币电池的平均放电电势与根据对比实施例 1 制得的电池的平均放电电势相似, 但是, 在高速时(1C), 却明显高于根据对比实施例 1 制得的电池的平均放电电势, 高 0.06V 或更多。另外, 用根据实施例 2-5 制得的正极活性材料的硬币电池具有比用根据对比实施例 8 制得的正极活性材料的硬币电池高的平均放电电势, 而对比实施例 8 中有热处理步骤。

根据对比实施例 8 制得的正极活性材料具有包括金属氧化物且有较低离子导电率的表面层, 这就造成内电阻增加, 从而降低了放电电势和电能。另一方面, 根据实施例 2-5 制得的正极活性材料中的包括金属氢氧化物的表面处理层有较低的内电阻, 因此, 其放电电势的下降值低且有高的放电电势保持率。因此, 具有实施例 2-5 制得的正极活性材料的电池有望具有良好的寿命周期性能, 放电电势性能和改进的能量密度性能。

#### 热稳定性

测定根据实施例 4 和 5 及对比实施例 1 和 8 制得的正极活性材料充电容量, 结果示于表 3

表 3

|                 | 对比实施例 1 | 对比实施例 8 | 实施例 4 | 实施例 5 |
|-----------------|---------|---------|-------|-------|
| 充电容量<br>[mAh/g] | 165     | 163     | 168   | 162   |
| 充电后的<br>OCV[V]  | 4.28    | 4.28    | 4.28  | 4.28  |

所有的正极活性材料都有 162-168 mAh/g 的充电容量和 4.28V 的 OCV。

根据下述方法评价根据实施例 4 和 5 及对比实施例 1 和 8 制得的正极活性材料的热稳定性, 结果示于图 12。

在干燥的房间内将正电极从充电到 4.3V 的硬币电池中分离。从该电极中收集约 10mg 的正极活性材料, 以 3°C/min 的升温速率下从 25°C 扫描到 300°C 进行 DSC 分析。结果示于图 12。

如图 12 所示, 根据对比实施例 1 的  $\text{LiCoO}_2$  在约 190-220°C 范围内有一个很大的放热峰。对锂电池充电后, 正极活性材料的结构由  $\text{LiCoO}_2$  转变成  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 。因为  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  活性材料(其中 x 是 0.5 或更大)是不稳定的, 所以,  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  中的 Co-O 键太弱而分解并释放出  $\text{O}_2$ 。释放的氧气可与电池



中的电解质反应，造成电池激发。释放的  $O_2$  与电解质反应产生放热峰。对比实施例 8 的正极活性材料具有对比实施例 1 的正极活性材料小的放热峰，但是，其分解温度右移(更高温度)。根据实施例 4 和 5 的正极活性材料 5 的放热峰出现的温度范围从约  $190-220^{\circ}\text{C}$  移到  $240-250^{\circ}\text{C}$ 。结果，根据实施例 4 和 5 的正极活性材料的放热峰出现的温度比根据对比实施例 1 和 8 的正极活性材料的放热峰出现的温度高约  $30^{\circ}\text{C}$ 。另外，实施例 4 和 5 的峰面积对比实施例 1 的峰面积小得多，因此，实施例 4 和 5 中的放热量对比实施例 1 和 8 中的放热量小。分解温度(释放氧气的温度)的升高和放热量的降低表示根据实施例 4 和 5 制得的正极活性材料具有比根据对比实施例 1 10 和 8 制得的正极活性材料更好的热稳定性。特别是没有进行筛分而制备的实施例 4 的正极活性材料具有比进行筛分而制备的实施例 5 的正极活性材料更好的热稳定性。可以认为：保留在实施例 4 的正极活性材料中的羟基氧化铝( $\text{AlO}(\text{OH})$ )或氢氧化铝( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )有助于改进热稳定性。

对实施例 13 的正极活性材料进行 DSC 分析，结果示于图 13。作为对比，图 13 还表示对比实施例 1 的正极活性材料的 DSC 分析值。在该图中， 15 实施例 13 的正极活性材料的分解温度对比实施例 1 的正极活性材料的分解温度高  $30^{\circ}\text{C}$ ，且对比实施例 1 的正极活性材料的放热量小。

分别用实施例 4-5 及对比实施例 1 和 8 的正极活性材料各制备二十个 2000mAh 的圆柱形电池。用这八十个电池进行点火，受热或过度充电试验。 20 对比实施例 8 和实施例 4 的电池在用火炉加热前和加热后的照片分别示于图 14a-14b 中。对比实施例 1 和 8 的电池大部分发生激发，但实施例 4 和 5 的电池没有激发。当电池在约  $150^{\circ}\text{C}$  下受热时，电池将发生激发，这时候得到受热试验结果。当电池在 1C 速率下过度充电时由泄漏百分率得到过度充电试验结果。这些结果示于表 4。

表 4

25

|        | 对比实施例 1 | 对比实施例 8 | 实施例 4 | 实施例 5 |
|--------|---------|---------|-------|-------|
| 激发百分率  | 100%    | 70%     | 0%    | 0%    |
| 时间(平均) | 10 分钟   | 12 分钟   | 18 分钟 | 20 分钟 |
| 泄漏百分率  | 100%    | 60%     | 0%    | 0%    |

#### 表面处理层的结构

为了区分无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，测定其 XRD 图样。无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$

和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是通过将 5g 异丙醇铝溶液和 95g 乙醇混合而制备的, 将其混合约 3 小时得到透明的异丙醇铝溶液。将该溶液分到三个烧杯中。然后, 将 1 号烧杯在约室温下干燥约 1 天(样品 1), 将 2 号烧杯在约  $130^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥约 1 天(样品 2), 将 3 号烧杯在约  $600^\circ\text{C}$  的加热炉中热处理约 1 天(样品 3)。

- 5 通过对混合有样品 1 粉末和 KBr 的小球进行 FT-IR 分析来确定样品 1 粉末的表面结构。结果示于图 15 并标注为(a)。用 ATR(衰减全反射)法对样品 1 粉末测定的 FT-IR 结果示于图 15 并标注为(b)。由该 FT-IR 结果可推断该表面结构是  $\text{AlO}(\text{OH})$ 。对样品 1 粉末和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行拉曼光谱分析, 结果示于图 16。如图 16 所示, 样品 2 粉末与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有不同的图样。

- 10 图 17 表示在约  $130^\circ\text{C}$  下干燥的粉末(样品 2: 无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$ )和在约  $600^\circ\text{C}$  下热处理的粉末(样品 3:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )的 XRD 图样。从图 17 可明显看出: 无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和无定形  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 图样完全不同。这两种粉末都有无定形图样。当将其与图 18 中的 JCPDS 参照数据比较时, 认为在  $130^\circ\text{C}$  下干燥的粉末是 JCPDS 83-2256 号中的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 在  $600^\circ\text{C}$  下热处理的粉末是 JCPDS 02-1373 号中的无定形  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。因此, 根据实施例 1-10 的正极活性材料有望具有无定形涂层。

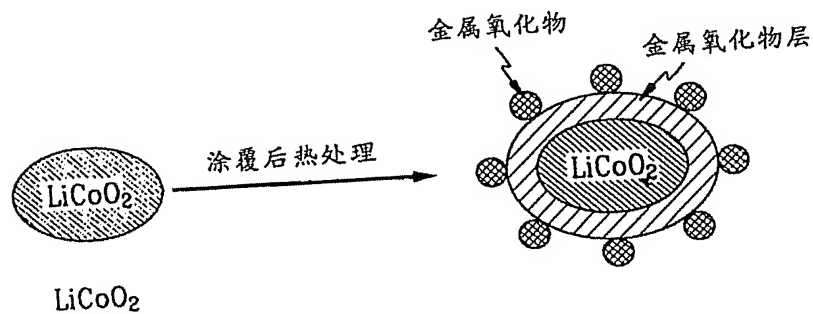
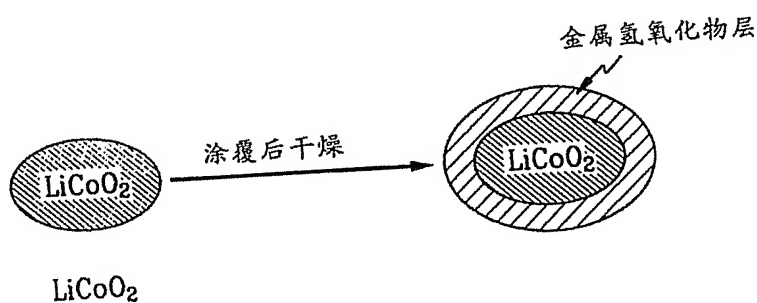
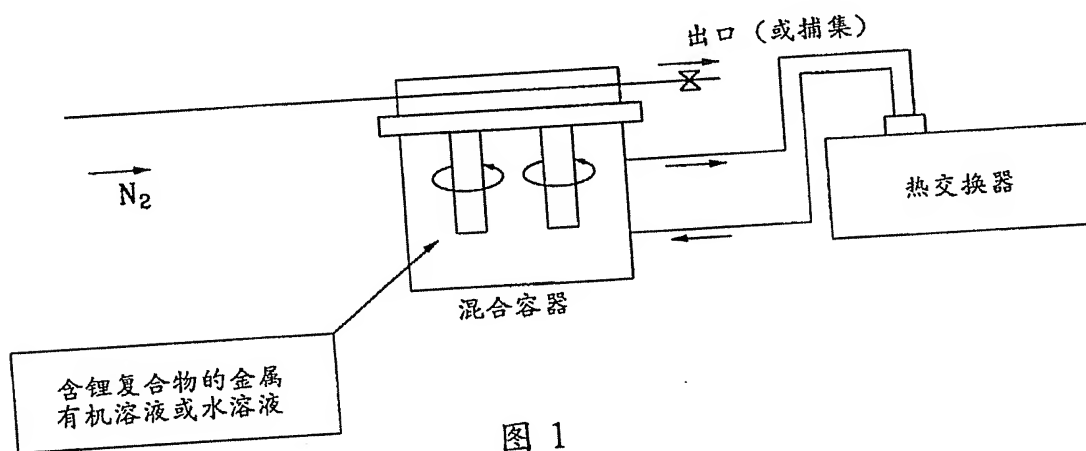
- 15 将  $5\text{gB}_2\text{O}_3$  和 95g 乙醇的混合物摇动约 1 小时, 制备清澈透明的 5%的  $\text{BH}(\text{OH})_2$  溶液。在约  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中将该溶液干燥约 10 小时得到白色小粉末(样品 4)。实施例 4 和工业  $\text{B}_2\text{O}_3$  的 XRD 图样示于图 19。从图 19 可明显看出: 工业  $\text{B}_2\text{O}_3$  没有明显的单相, 而实施例 4 有明显的单相。样品 4 的 XRD 图样对应于 JCPDS 卡片 82-1067 号, 因此, 它是结晶氢硼酸( $\text{HB}(\text{OH})_2$ )。这些结果表明根据实施例 11-15 的正极活性材料的表面具有结晶形式。

总之, 本发明的正极活性材料能使可充电锂电池具有良好的寿命周期性能, 高放电电势和高能量。

- 25 虽然已经参照优选实施方案对本发明进行了详细描述, 但是, 本领域普通技术人员将意识到: 在不偏离本发明的精神和保护范围的情况下可以对其进行各种改进和替代, 本发明的保护范围由所附的权利要求书限定。

01.07.25

# 说明书附图



01.07.25

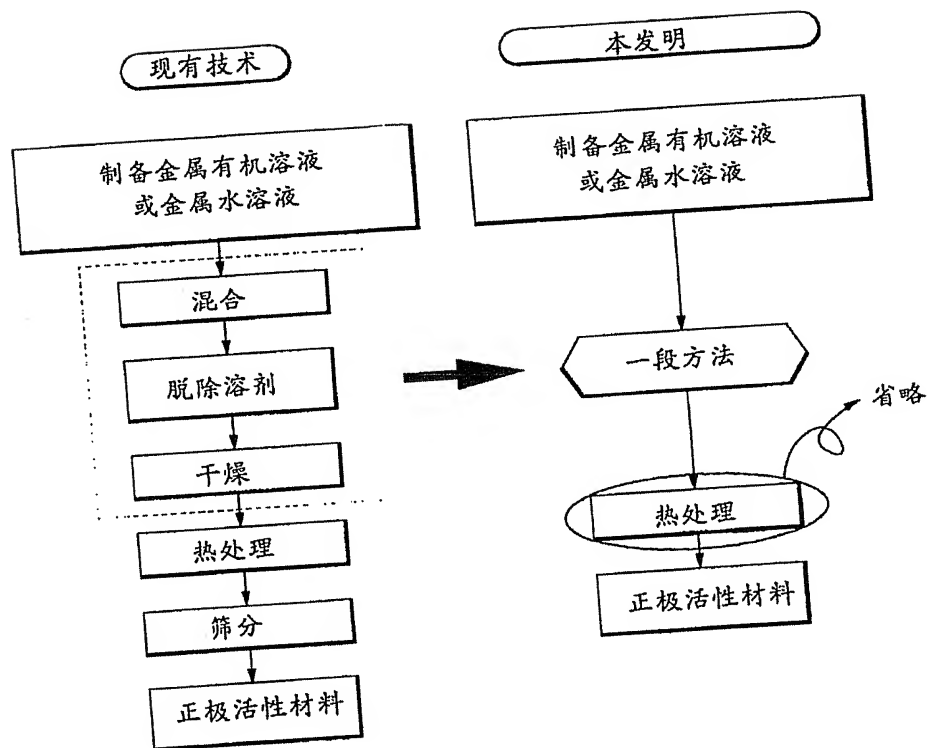


图 4

01.07.25

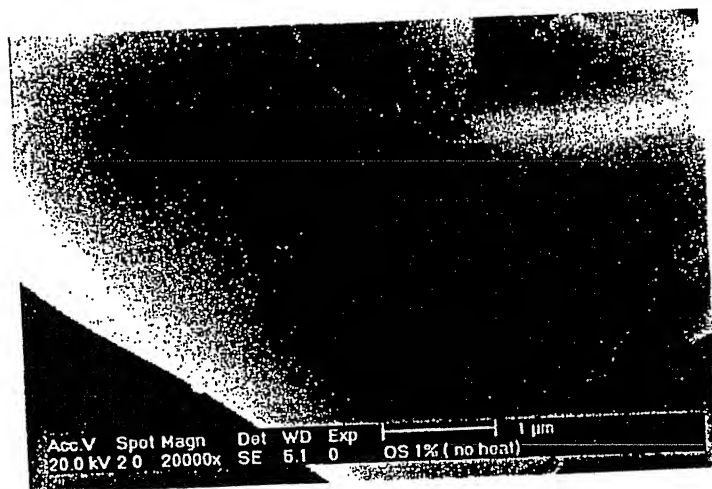


图 5A

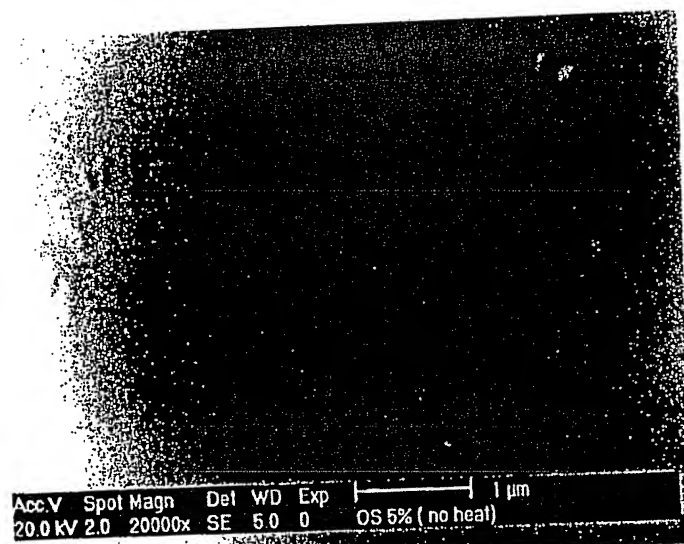


图 5B

01.07.25

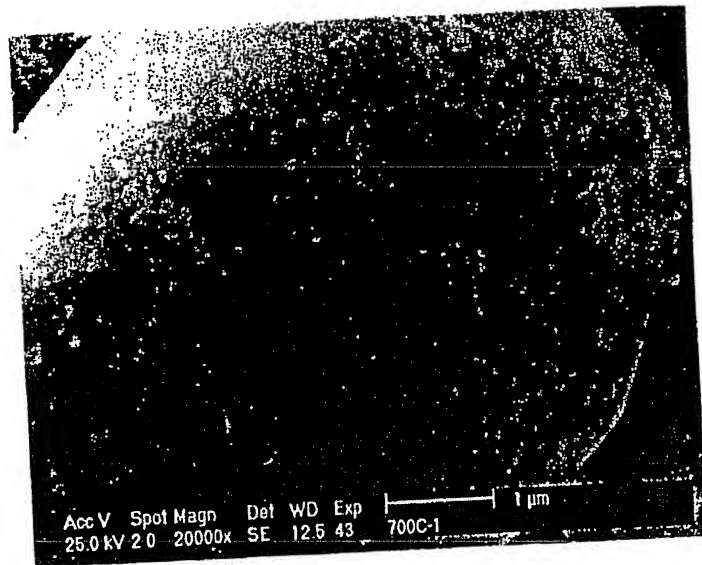


图 5C

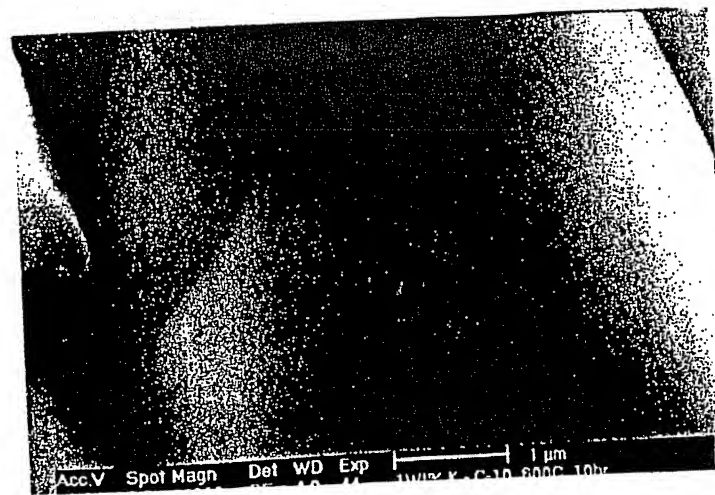


图 5D

01.07.25

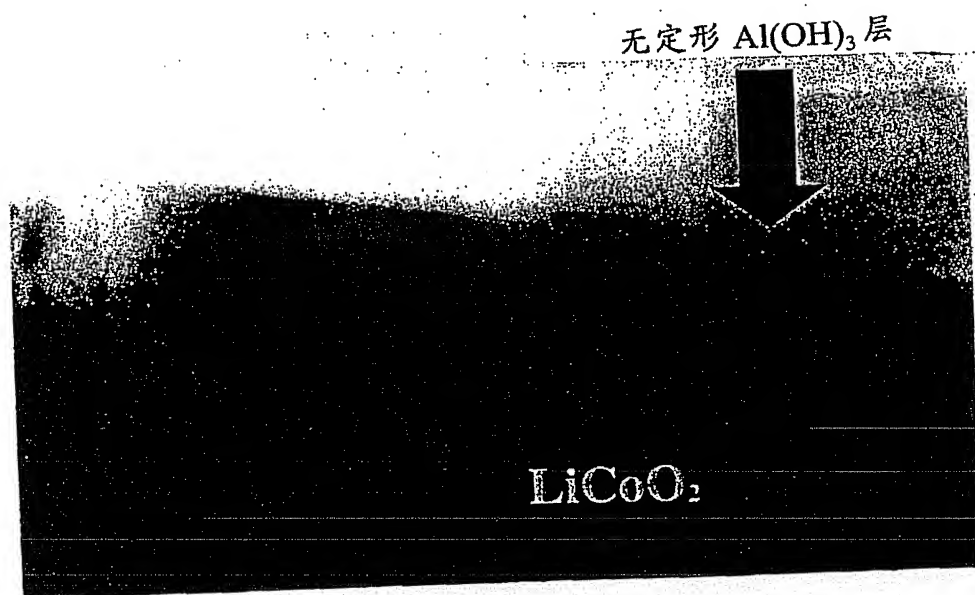


图 6A

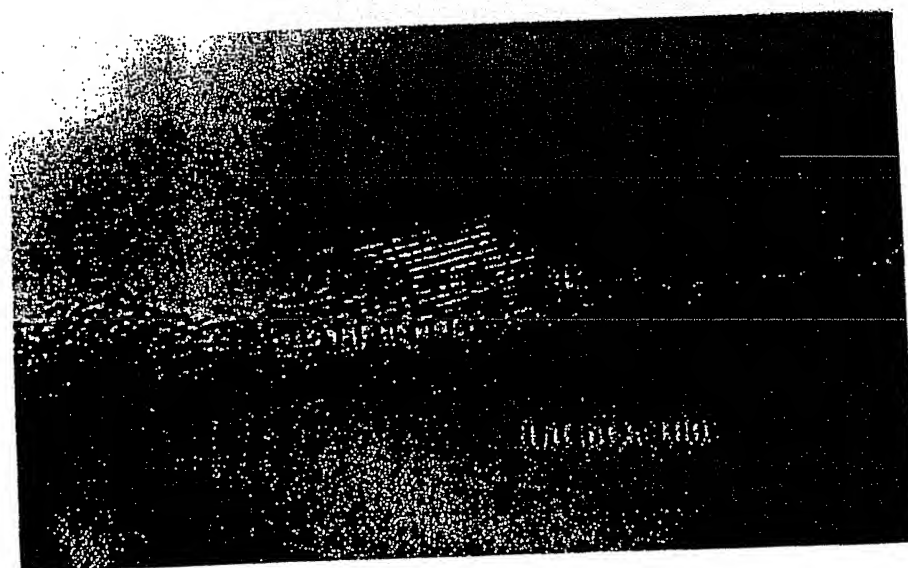


图 6B

01.07.23

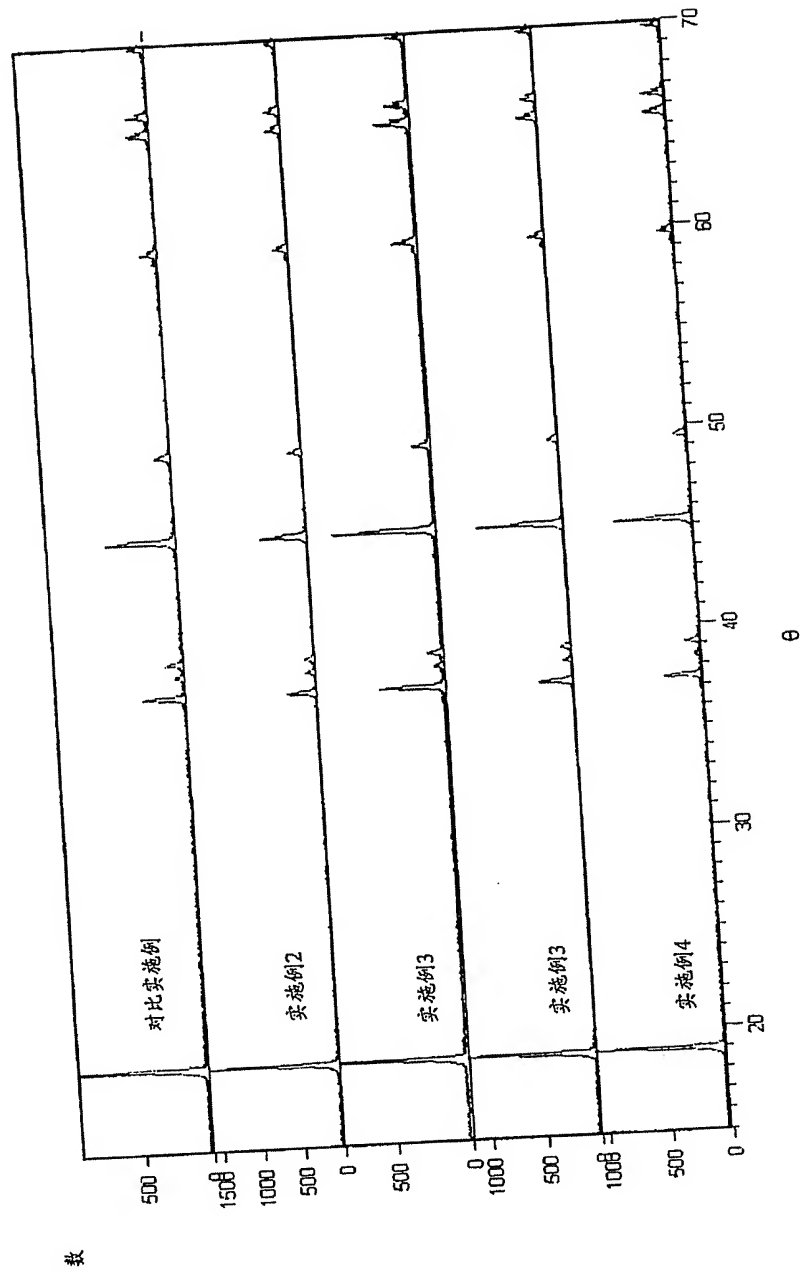


图7



01.07.25

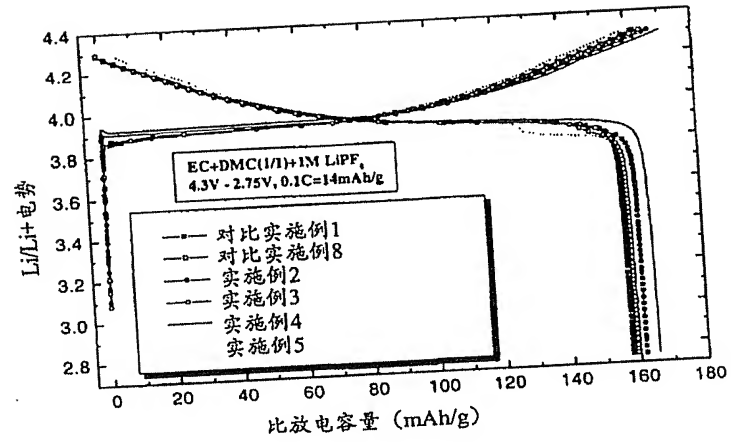


图 8

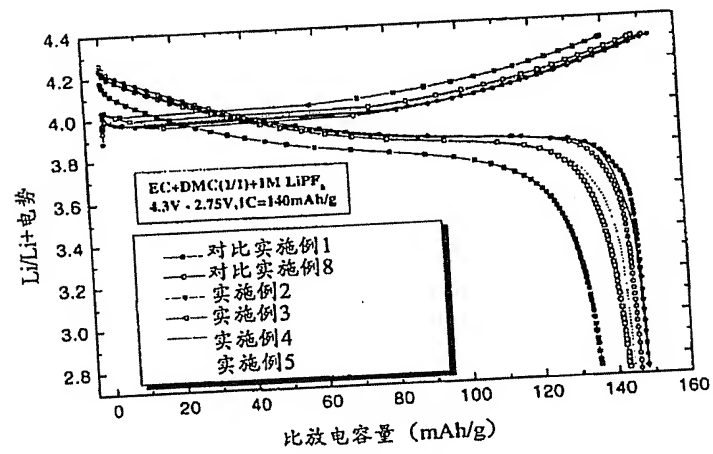


图 9

01.07.25

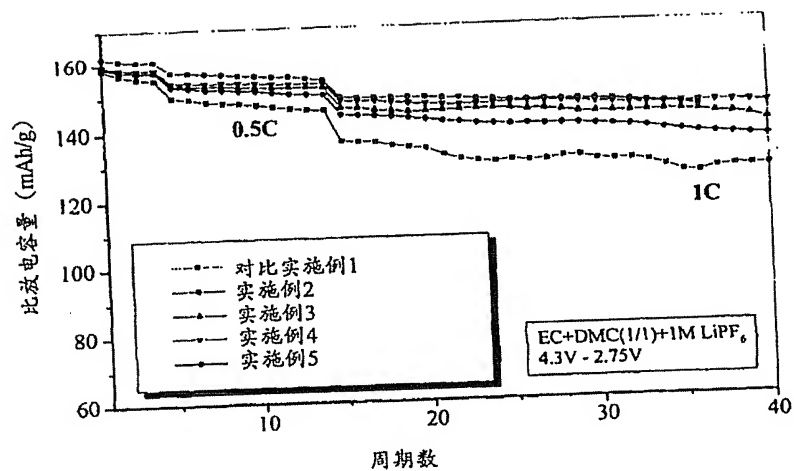


图 10

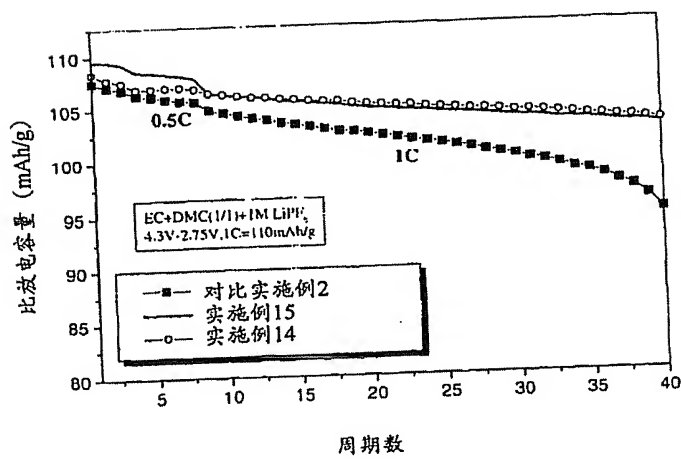


图 11

01.07.25

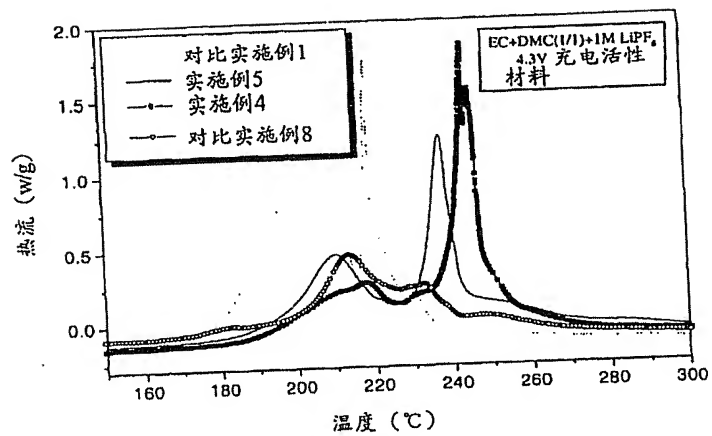


图 12

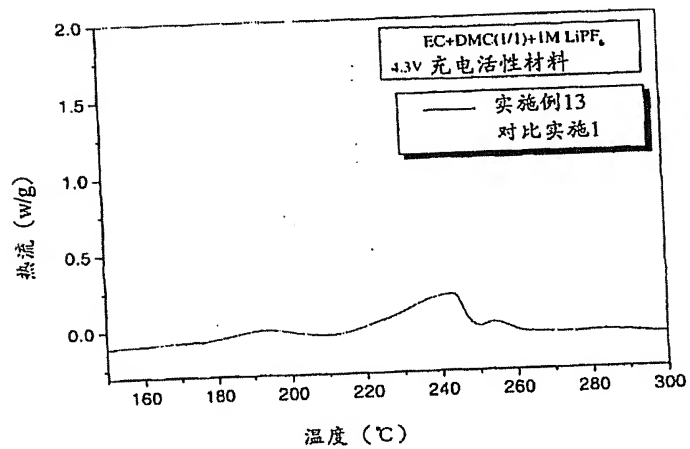


图 13

01.07.25

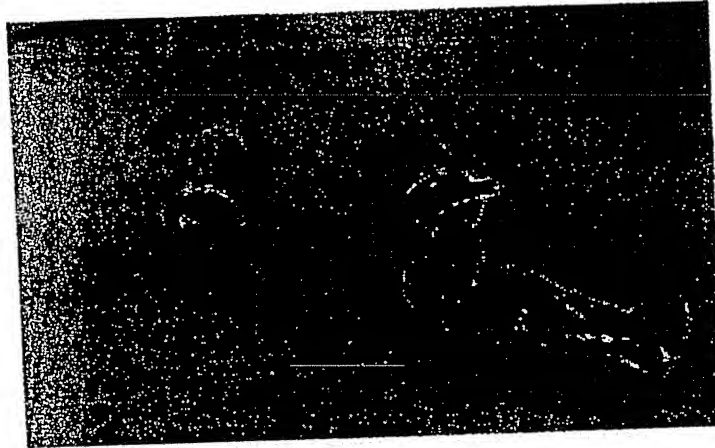


图 14A

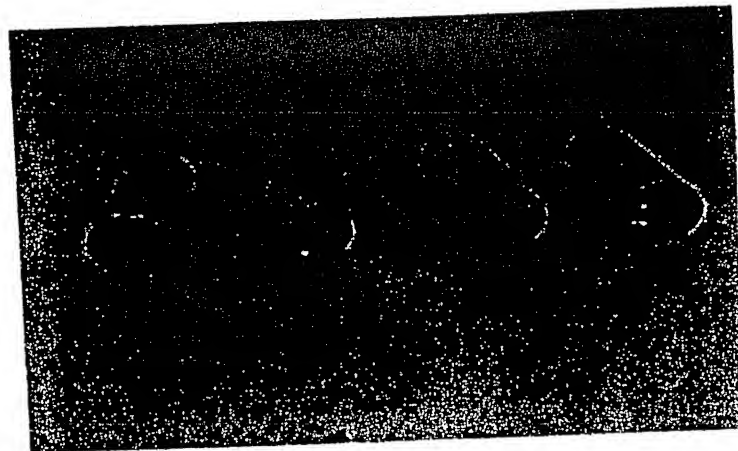


图 14B

01.07.25

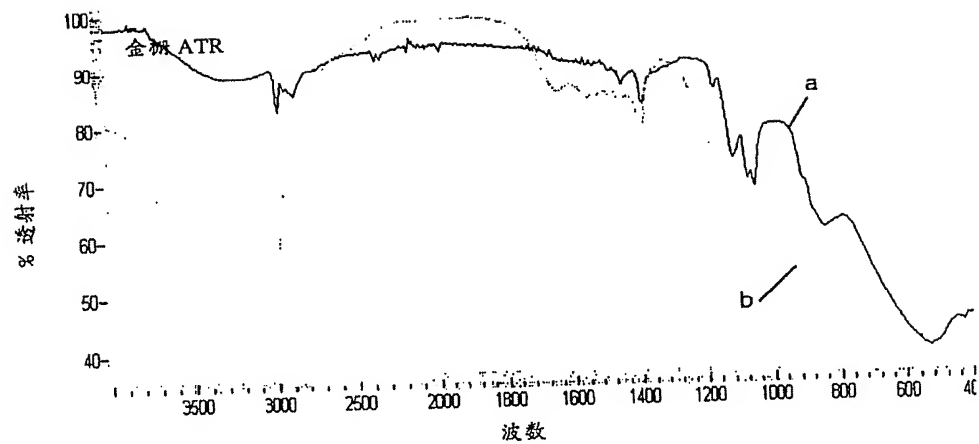


图 15

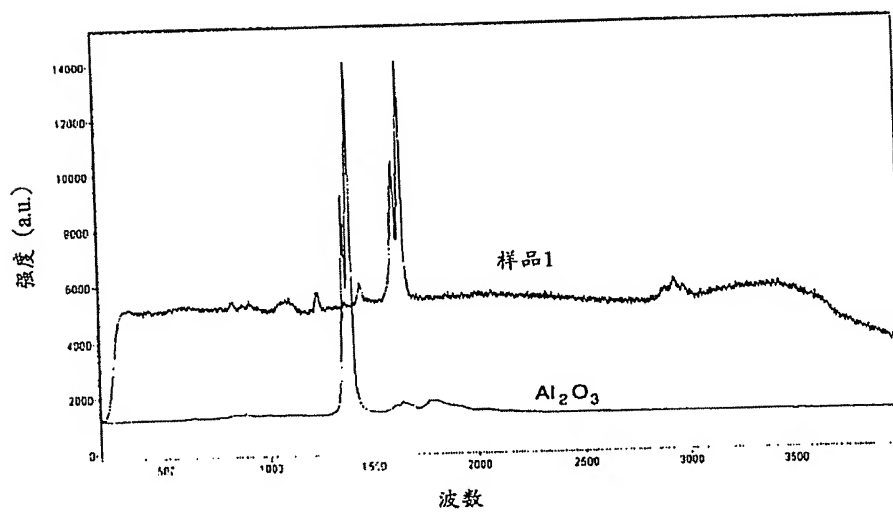


图 16

(a) 无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$   
(b) 无定形  $\text{Al}_2\text{O}_3$

强度 (a.u.)

2θ

图 17

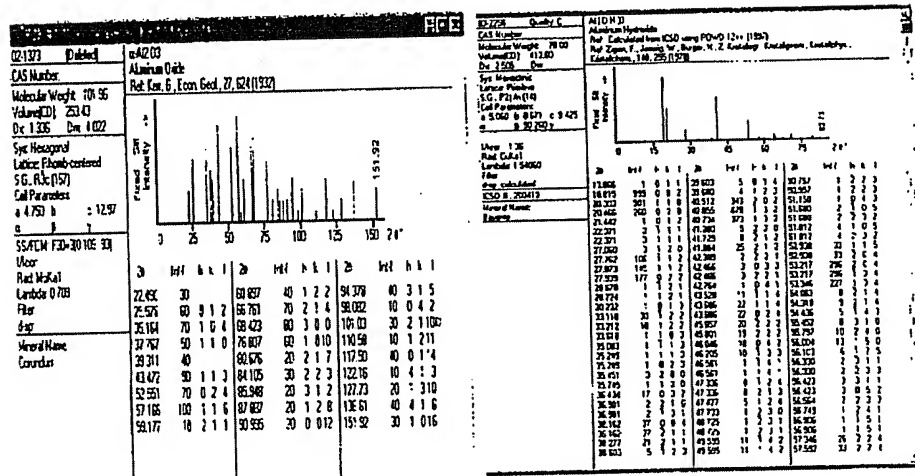
JCPDS 卡片号 02-1373 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )JCPDS 卡片号 83-2256 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )

图 18

01.07.25

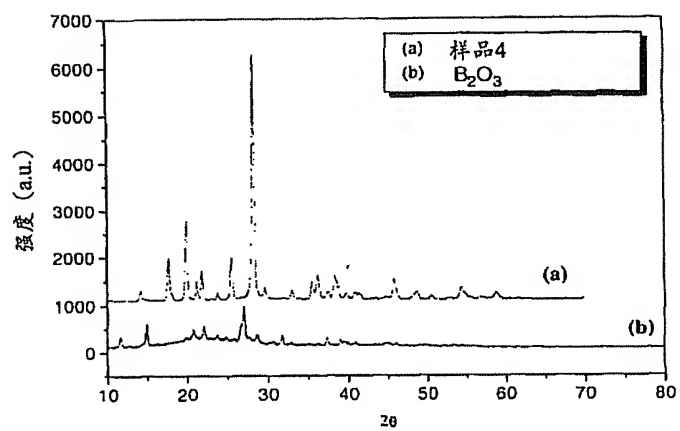


图 19